

Ti/IrO₂-SnO₂-CeO₂ 电极的电容特性

邵艳群¹, 伊昭宇¹, 姜长影¹, 朱君秋², 马晓磊¹, 唐 电¹

(1. 福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350108;

2. 厦门理工学院 材料科学与工程学院, 厦门 361024)

摘 要:采用热分解法在 360 ℃制备了 Ti/IrO₂-SnO₂-xCeO₂(摩尔分数)电极,通过 X 射线衍射(XRD)、交流阻抗(EIS)和循环稳定实验分析 CeO₂ 含量对 Ti/IrO₂-SnO₂-xCeO₂ 涂层组织、电容性能、频率响应特性和循环稳定性的影响。结果表明: CeO₂ 可抑制 IrO₂-SnO₂ 晶化,随 CeO₂ 含量的增加, IrO₂-SnO₂ 的晶化程度逐渐下降。含 20% CeO₂ 电极比电容可达 505.7 F/g,是同频率下 Ti/IrO₂-SnO₂ 电极的 3 倍。CeO₂ 含量不超过 20%时,对电极的传荷电阻 R_{ct} 及弛豫时间常数 τ 影响较小。经历 6000 次循环后,10% CeO₂ 电极电容增加了 34.39%,20% CeO₂ 电极电容增加了 3.45%,显示电极优良的抗电容衰减能力。

关键词: 超级电容器; 电化学交流阻抗; 频率特性; 二氧化铈; 二氧化铈

中图分类号: TM531

文献标志码: A

Capacitive characterization of Ti/IrO₂-SnO₂-CeO₂ electrodes

SHAO Yan-qun¹, YI Zhao-yu¹, LOU Chang-ying¹, ZHU Jun-qiu², MA Xiao-lei¹, TANG Dian¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China)

Abstract: Ti/IrO₂-SnO₂-xCeO₂ (mole fraction) electrodes with different mole fractions of CeO₂ were obtained by thermal decomposition method at 360 ℃. The influences of the CeO₂ content on microstructure and EIS properties of the prepared electrodes were investigated by XRD, EIS and stability test. The results show that the crystallization degree of the IrO₂-SnO₂ oxides decreases with increasing CeO₂ content, which reveal that CeO₂ can inhibit crystallization of IrO₂-SnO₂. The electrode with 20% CeO₂ reaches maximum specific capacitance of 505.7 F/g, which is about three times than that of the IrO₂-SnO₂ binary oxides electrode. When the amount of CeO₂ is less than 20%, the less effect on the transfer resistance (R_{ct}) and relaxation time (τ) can be obtained. After 6000 times cycle, the specific capacitance of the electrode with 10%CeO₂ increases by 34.39% and 20% CeO₂ increases by 3.45%. The electrodes have good cyclic stability.

Key words: supercapacitor; electrochemical impedance spectroscopy; frequency-response characteristic; IrO₂; CeO₂

超级电容器的性能介于传统电容器的性能(超高功率/低能量密度)和蓄电池/燃料电池的性能(高能量密度/低功率密度)之间,刚好填补它们的性能间隙,因此,超级电容器有着广泛的应用的前景^[1]。电极材料是决定超级电容器性能的关键因素^[2]。活性-过渡金

属氧化物电极材料通过在电极/电解质界面电荷分离形成双电层电容,或者在电极表面和体相发生高度可逆的氧化还原反应或吸附脱附过程形成可观的赝电容,近年来成为超级电容器电极新材料研究开发的重点对象^[3]。贵金属氧化钌和氧化铱因具有金属导电性、

优异的电化学稳定性和可观的赝电容特性,被认为是理想的电容材料而受到广泛的关注。尽管贵金属氧化物有着特殊的性能和较高的理论比电容,但其昂贵的价格成为实际应用的最大障碍。粗略计算超级电容器中 90%的成本来源于电极材料^[4],因此,许多研究工作集中在降低贵金属的用量或提高其利用率等方面。制备混合氧化物是非常重要的降低贵金属用量的方法,即向贵金属氧化物中添加第二组元非贵金属氧化物(如 ZrO_2 ^[5]、 SnO_2 ^[6]、 CeO_2 ^[7]、 MnO_2 ^[8]和 Ta_2O_5 ^[9-10]等)。向贵金属氧化物中加入第二组元氧化物后,会产生晶体结构、电子结构、离子间的相互作用等变化,从而提高电极材料的电学和电催化活性等性能^[11-12]。例如,李贝贝等^[6]研究 SnO_2 含量对 IrO_2 - SnO_2 电极电容性能的影响,结果表明, SnO_2 加入可同时改善 IrO_2 电极材料的可逆性、快速充放电性能和电荷储存能力。娄长影等^[7]研究退火温度对 IrO_2 - CeO_2 电极的影响,结果表明, CeO_2 具有抑制 IrO_2 晶化的作用,在合适的温度下制备的 IrO_2 - CeO_2 具有良好的电荷储存能力和循环稳定性。由此可见, SnO_2 和 CeO_2 都有改善 IrO_2 电容性能的作用,若将这两种氧化物同时加入到 IrO_2 中,可获得电容性能良好的三元氧化物电极材料。但目前未见有 IrO_2 - SnO_2 - CeO_2 三元氧化物电极材料的制备及电容性能的研究报道。鉴于此,本文作者采用热分解法制备 Ti/IrO_2 - SnO_2 - CeO_2 电极材料,采用交流阻抗谱法详细分析 CeO_2 含量对 Ti/IrO_2 - SnO_2 - CeO_2 电极电容性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

采用热分解法制备 Ti/IrO_2 - SnO_2 - $x\text{CeO}_2$ (摩尔分数)电极, IrO_2 名义载量为 $1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。1 mm 厚的工业纯钛 TA2 经去脂、喷沙、10%沸腾草酸溶液刻蚀 2 h,水洗、干后备用。电极名义成分 $\text{Ti}/(\text{Ir}_{0.3}\text{Sn}_{0.7-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$),将市售 $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按金属离子摩尔比溶解于无水乙醇。超声振荡使之分散均匀形成涂液。在钛基上单面均匀涂刷,红外光照固化,送入 360°C 箱式炉中氧化烧结 10 min,出炉冷却、再次涂刷、红外光照固化、 360°C 氧化烧结,重复数遍,直至涂液用尽。最后在 360°C 保温 1 h,出炉空冷。

1.2 样品测试

涂层物相测试在日本理学 Rigaku, Ultimate III 衍

射仪上进行,条件 $\text{Cu K}\alpha_1$,电压 40 kV,电流 40 mA。电化学测试采用瑞士万通 AutoLab PGSTAT302N 电化学工作站。 Ag/AgCl 参比电极,大面积 Ti/IrO_2 - Ta_2O_5 阳极为辅助电极,试样为工作电极(测试面积为 1 cm^2)组成三电极测试体系,电解液为 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 水溶液。辅助电极的面积大,有利于提高被测电极表面电流均匀性^[13],使用鲁金毛细管、盐桥进行连接,以减小溶液电阻。电化学阻抗谱在 $0.8 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ 电位进行,振幅 10 mV,测试频率范围 $0.05 \text{ Hz} \sim 10 \text{ kHz}$ 。循环寿命测试在上海辰华 CHI660D 电化学工作站上进行,测试电位 $0.4 \sim 1.0 \text{ V}$,扫描速度 100 mV/s 。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

图 1 所示为 Ti/IrO_2 - SnO_2 - $x\text{CeO}_2$ (摩尔分数)电极 XRD 谱。 Ti/IrO_2 - SnO_2 电极在 2θ 为 26.9° 、 34.1° 、 52.2° 处出现表征金红石相结构氧化物衍射峰,其位置处于 IrO_2 和 SnO_2 标准衍射峰峰位之间,说明 IrO_2 - SnO_2 之间形成了固溶体^[14]。随着 CeO_2 含量的增加,金红石衍射峰逐渐减弱,并在 $20^\circ \sim 40^\circ$ 之间出现非晶包,立方结构 CeO_2 的衍射峰逐渐明显。当 CeO_2 含量为 30%(质量分数)时,金红石相衍射峰难以分辨,宽化 CeO_2 衍射峰很明显。上述结果表明 CeO_2 有抑制 IrO_2 - SnO_2 晶化的作用。

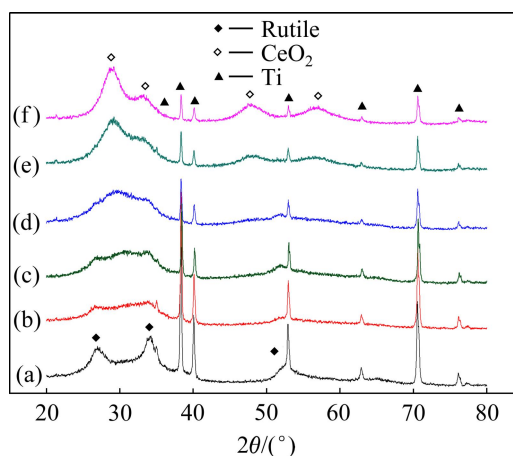


图 1 Ti/IrO_2 - SnO_2 - $x\text{CeO}_2$ 电极 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Ti/IrO_2 - SnO_2 - $x\text{CeO}_2$ electrodes: (a) $x=0$; (b) $x=10\%$; (c) $x=20\%$; (d) $x=30\%$; (e) $x=40\%$; (f) $x=50\%$

2.2 交流阻抗分析

图 2 所示为 Ti/IrO_2 - SnO_2 - CeO_2 电极 Nyquist 图(实轴 Z_{re} 反映电极的阻抗性质,虚轴 Z_{im} 反映电极反应过

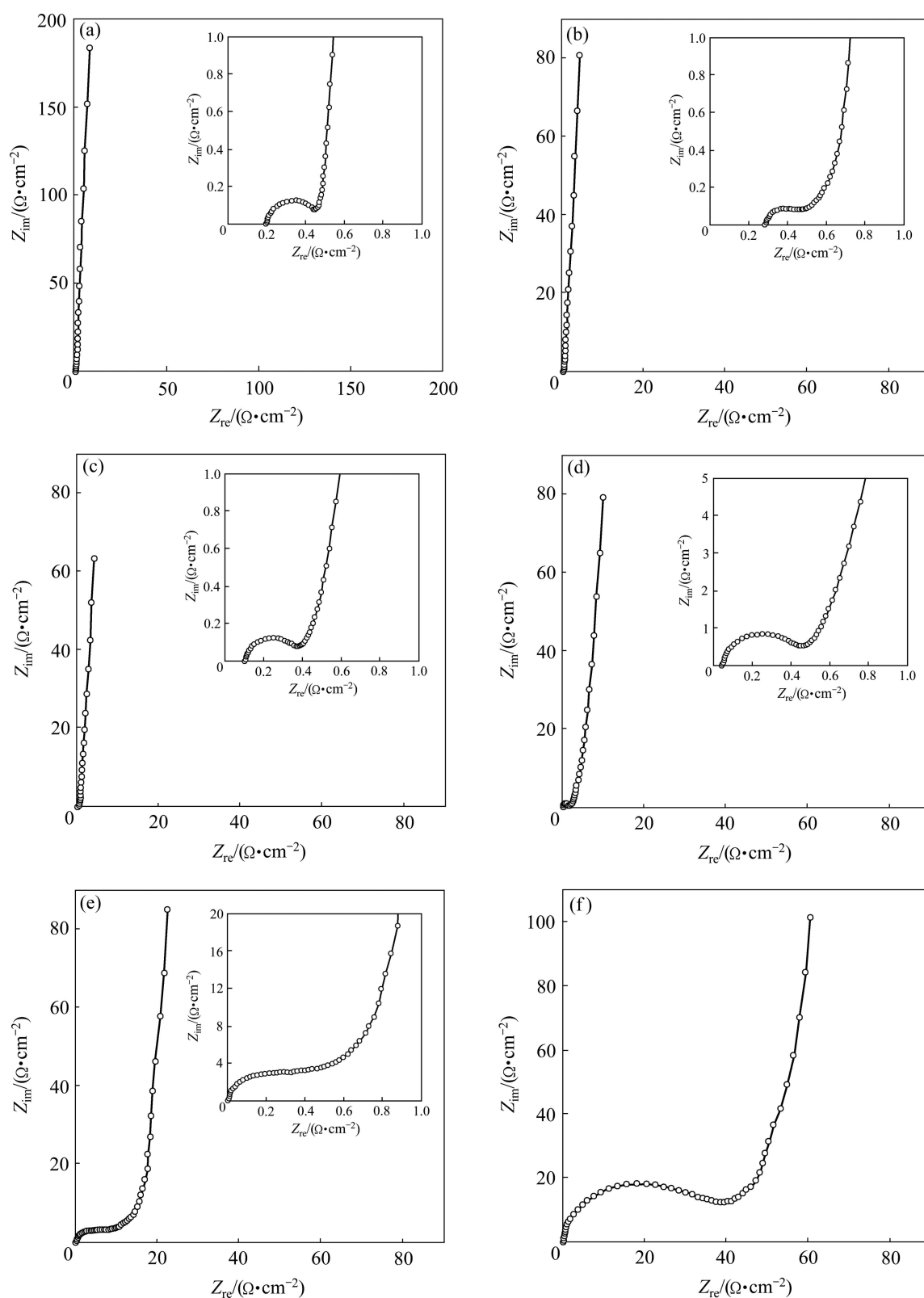


图 2 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-xCeO}_2$ 电极阻抗复平面图

Fig. 2 Nyquist plots for $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-xCeO}_2$ electrodes: (a) $x=0$; (b) $x=10\%$; (c) $x=20\%$; (d) $x=30\%$; (e) $x=40\%$; (f) $x=50\%$

程的容抗性质^[15]。可见在高频区, 电极阻抗谱为被压瘪的半圆, 其半径为传荷电阻 R_{ct} ^[16], 表征了超级电容器功率限制性因素^[17]。随着 CeO_2 含量增加, R_{ct} 逐渐

增大, 说明 CeO_2 对电荷的传递有阻碍作用。在中频区, 有一倾角为 45° 的直线, 称之为 Warburg 阻抗, 取决于氧化物涂层孔隙内电阻的分布情况^[18]。低频

段, 阻抗谱近似平行 Z_{im} , 表现出理想电容特性, 出现电荷饱和。随 CeO_2 含量增加, 容抗 Z_{im} 先减小后增大, 当 CeO_2 为 20% 时, 容抗最小。电容 C 与容抗 Z_{im} 呈反比($Z_{im}=-1/(2\pi fC)$); 当 CeO_2 含量为 20% 时, 电容最大, 即电荷储存能力达到最大值。

图 3 所示为 $Ti/IrO_2-SnO_2-xCeO_2$ 电极实部电容 C_{re} 和虚部电容 C_{im} 随频率 f 的变化关系。 C_{re} 说明了电极随频率变化的电容响应^[15]。在 5 mHz~1 Hz 区间, 20% CeO_2 电极的比电容值远高于其他电极的。表 1 所列频率为 0.01 Hz 时电极的比电容, 随 CeO_2 含量的增加, 电极的比电容先增大后减小, 20% CeO_2 电极的质量比电容达最大值 505.7 F/g, 是 Ti/IrO_2-SnO_2 电极 (171.3 F/g) 的 3 倍。添加 10% 和 30% CeO_2 的电极的比电容也远高于 Ti/IrO_2-SnO_2 电极的, 说明添加适量的 CeO_2 可有效提高电极的电荷储存能力。虚部电容 C_{im} 对应于不可逆的能量损失, 与离子迁移时的弛豫过程有关^[15]。弛豫时间常数根据 C_{im} 曲线峰值频率 f_R (也称之为弛豫频率) 计算: $\tau=1/(2\pi f_R)$ 。弛豫时间常数越小, 电极的快速充放电能力越强, 频率响应特性越好。

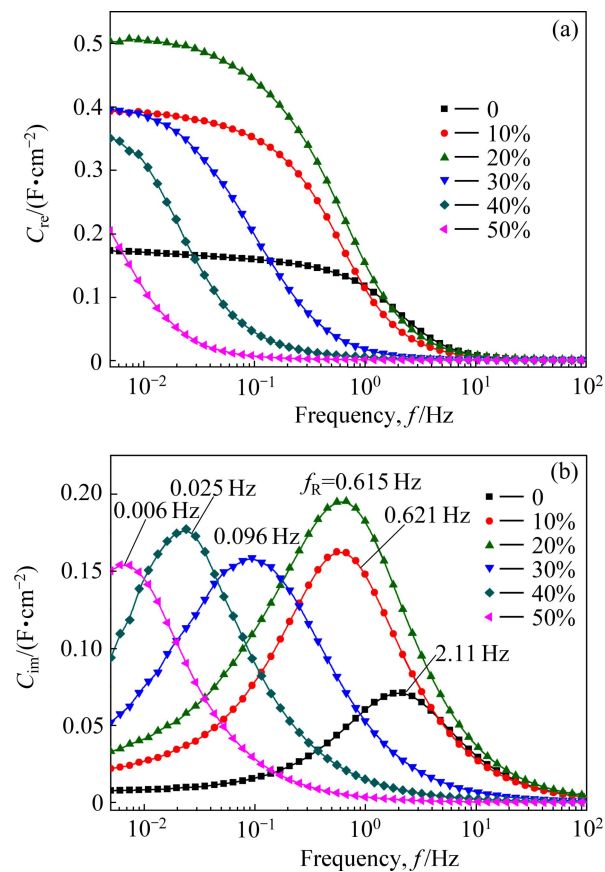


图 3 不同 CeO_2 含量的 $Ti/IrO_2-SnO_2-xCeO_2$ 电极的电容复平面图

Fig. 3 Complex capacitance of $Ti/IrO_2-SnO_2-xCeO_2$ electrodes

表 1 $Ti/IrO_2-SnO_2-xCeO_2$ 电极的比电容 C 和时间常数 τ
Table 1 Specific capacitance(C) and time constant(τ) of $Ti/IrO_2-SnO_2-xCeO_2$

$x/\%$	$C/(\text{F}\cdot\text{g}^{-1})$	τ/s
0	171.3	0.075
10	392.3	0.256
20	505.7	0.258
30	389.8	1.659
40	325.5	6.369
50	126	26.539

如表 1 所列, 随 CeO_2 含量增加, 弛豫时间常数逐渐增大, 意味着频率响应特征变差。但当 CeO_2 添加量不大于 20% 时, 时间常数均小于 0.26 s, 说明 CeO_2 对电极的快速充放电能力的影响较小。弛豫时间和传荷电阻与材料成分和结构密切相关。

图 4 所示为 R_{ct} 与 CeO_2 含量的关系图。由图 4 可看出, CeO_2 添加量不超过 20% 时, R_{ct} 保持在较低水平($\leq 0.28 \Omega$), 对电子和质子的迁移阻碍作用小, 具有较小的弛豫时间; 当 CeO_2 含量为 30% 时, R_{ct} 开始迅速增大。一方面, 这可能是由于非晶态结构氧化物增多导致电阻增大; 另一方面, CeO_2 含量增加, 阻碍了电子在导电 IrO_2 颗粒间的传递。当 CeO_2 添加量超过 30% 时, 这种阻碍作用尤为明显, 最终导致 R_{ct} 迅速增大, 电极的弛豫时间随之增大。

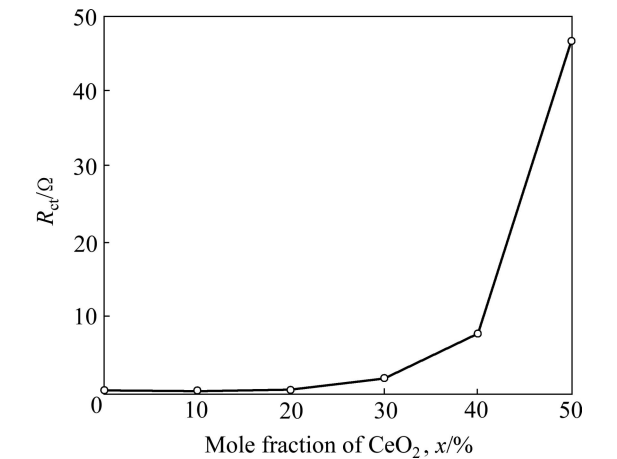


图 4 $Ti/IrO_2-SnO_2-xCeO_2$ 电极的电荷转移电阻(R_{ct})与 CeO_2 含量关系

Fig. 4 Relationship between charge transfer resistance (R_{ct}) and CeO_2 content in $Ti/IrO_2-SnO_2-xCeO_2$ electrodes

2.3 循环稳定性分析

图 5 所示为 10% 与 20% CeO_2 电极电容损失率与

循环次数的关系。由图5可看出,循环100次后,所对应的电容为 C_0 ,其他循环次数对应的电容为 C_x ,则电容损失率 $\eta=(C_0-C_x)/C_0$,损失率为负值则说明电极储存电荷的能力随循环次数增加而提高。10% CeO₂ 电极在测试范围内电容未出现衰减,且随循环次数增加,电容值增加。经历6000次循环后,比电容上升34.39%。这是因为初期电极难以浸润的孔隙随循环次数增加逐渐参与氧化还原反应导致电容增加^[6]。20% CeO₂ 电极电容也呈现上升趋势,经历6000次循环后,比电容上升3.45%,说明添加适量的CeO₂可提高电极的抗电容衰减能力。

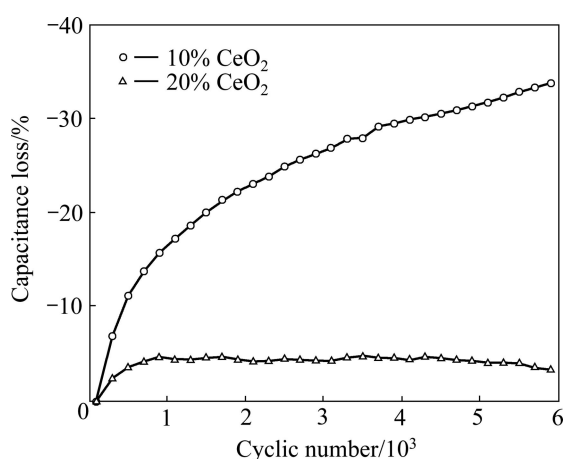


图5 0.5 mol/L H₂SO₄ 水溶液中扫描速度为100 mV/s时 Ti/IrO₂-SnO₂-xCeO₂ 电极的电容损失率

Fig. 5 Capacitance loss of Ti/IrO₂-SnO₂-xCeO₂ electrodes in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution at scan rate of 100 mV/s

3 结论

1) CeO₂可抑制IrO₂-SnO₂氧化物晶化,晶化程度随CeO₂含量增加而逐渐下降,当CeO₂含量超过30%时,IrO₂-SnO₂氧化物以非晶结构为主。

2) Ti/IrO₂-SnO₂-CeO₂ 电极的比电容随CeO₂含量的增加呈先增大后减小趋势,20% CeO₂ 电极比电容在 $f=0.01$ Hz时为505.7 F/g,是同频率下Ti/IrO₂-SnO₂ 电极(171.3 F/g)的3倍。

3) CeO₂含量不超过20%时,对传荷电阻 R_{ct} 及弛豫时间常数 τ 的影响较小,当含量超过30%后,会导致电极电阻急剧增大,并恶化电极的频率响应特性。

4) 经6000次循环后,10% CeO₂ 电极电容增加34.39%,20% CeO₂ 电极电容增加3.45%,电极有较好的循环稳定性。

REFERENCES

- [1] LI Xue-liang, XIN Yan, WANG Hua, WANG Hua-lin, WANG Wei-dong, CHENG Xiang-ying. Synthesis and characterization of uniform nanoparticles of γ -Mo₂N for supercapacitors[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(8): 620-625.
- [2] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nature Materials, 2008, 7: 845-854.
- [3] LOKHANDE C D, DUBAL D P, JOO O S. Metal oxide thin film based supercapacitors[J]. Current Applied Physics, 2011, 11(3): 255-270.
- [4] KÖTZ R, CARLEN M. Principles and applications of electrochemical capacitors[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(15/16): 2483-2498.
- [5] HE Yun-Nan, ZHU Jun-qiu, ZHANG Teng, WANG Xin, TANG Dian. Effects of composition on the structure and capacitive properties of Ti/(ZrO₂)_x(RuO₂)_{1-x} electrodes[J]. Chinese of Journal of Structural Chemistry, 2013, 32(2): 231-235.
- [6] 李贝贝, 邵艳群, 朱君秋, 唐电, 吴波. IrO₂-SnO₂ 涂层电极材料的电容性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(11): 2041-2044.
- LI Bei-bei, SHAO Yan-qun, ZHU Jun-qiu, TANG Dian, WU Bo. Research on capacitance properties of IrO₂-SnO₂ coating electrode materials[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(11): 2041-2044.
- [7] 姜长影, 朱君秋, 邵艳群, 马晓磊, 唐电. 退火温度对Ti/IrO₂-CeO₂ 电极组织结构与电容性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2014, 32(2): 205-212.
- LOU Chang-ying, ZHU Jun-qiu, SHAO Yan-qun, MA Xiao-lei, TANG Dian. Effect of annealing temperature on microstructure and capacitive performance of Ti/IrO₂-CeO₂ electrodes[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2014, 32(2): 205-212.
- [8] GRUPIONI A A F, ARASHIRO E, LASSALI T A F. Voltammetric characterization of an iridium oxide-based system: The pseudo capacitive nature of the Ir_{0.3}Mn_{0.7}O₂ electrode[J]. Electrochimica Acta, 2002, 48(4): 407-418.
- [9] 朱君秋, 王欣, 路恒达, 邵艳群, 张腾, 唐电. 钛基RuO₂-Ta₂O₅ 涂层电极材料的电容性能分析[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(7): 122-126.
- ZHU Jun-qiu, WANG Xin, LU Heng-da, SHAO Yan-qun, ZHANG Teng, TANG Dian. Preparation and capacitance performance of Ti/RuO₂-Ta₂O₅ electrodes[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2012, 33(7): 122-126.
- [10] 朱君秋, 路恒达, 王欣, 张腾, 邵艳群, 唐电. 成分比对RuO₂-Ta₂O₅ 二元氧化物电容性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(3): 555-559.
- ZHU Jun-qiu, LU Heng-da, WANG Xin, ZHANG Teng, SHAO

- Yan-qun, TANG Dian. Effect of composition on the structure and capacitive performance of $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ electrodes[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, 42(3): 555–559.
- [11] 王 鑫, 王 欣, 尹倩倩, 吴 波, 林 玮, 唐 电. Ru 掺杂 Zr 基二元氧化物的第一性原理研究[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(5): 1327–1332.
- WANG Xin, WANG Xin, YIN Qian-qian, WU Bo, LIN Wei, TANG Dian. First-principles study of Zr-based binary oxide doped with Ru[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(5): 1327–1332.
- [12] 刘雪华, 邓芬勇, 翁卫祥, 王 欣, 林 玮, 唐 电. Ru 掺杂 Sn 基氧化物电极的第一性原理计算[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(5): 1333–1338.
- LIU Xue-hua, DENG Fen-yong, WENG Wei-xiang, WANG Xin, LIN Wei, TANG Dian. First principles calculation of Ru doping Sn based oxide electrode[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(5): 1333–1338.
- [13] 朱君秋, 王 欣, 姜长影, 邵艳群, 张 腾, 唐 电. 烧结温度对热分解制备的 RuO_2 电容性能的影响[J]. *金属热处理*, 2013, 38(8): 65–69.
- ZHU Jun-qiu, WANG Xin, LOU Chang-ying, SHAO Yan-qun, ZHANG Teng, TANG Dian. Influence of sintering temperature on capacitive properties of RuO_2 electrodes prepared by thermal decomposition[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2013, 38(8): 65–69.
- [14] RIBEIRO J, ALVES P D, DE ANDRADE A R. Effect of the preparation methodology on some physical and electrochemical properties of $\text{Ti/Ir}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{O}_2$ materials[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(22): 9293–9299.
- [15] JANG J H, OH S M. Complex capacitance analysis of porous carbon electrodes for electric double-layer capacitors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151(4): A571–A577.
- [16] 梁 逵, 陈 艾, 叶芝祥. 碳纳米管与活性炭超级离子电容器的频率响应[J]. *功能材料与器件学报*, 2002, 8(2): 183–186.
- LIANG Kui, CHEN Ai, YE Zhi-xiang. Frequency response characteristics of supercapacitors utilizing carbon nanotube and activated carbon electrodes[J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2002, 8(2): 183–186.
- [17] PANG H, ZHAO J H, DENG J W, MA Y H, BO Y, LI X R, LI S, CHEN J, WANG W M. Mesoporous uniform ammonium nickel phosphate hydrate nanostructures as high performance of electrode materials for supercapacitors[J]. *Cryst Eng Comm*, 2013, 13: 5950–5955.
- [18] WEE G, SOH H Z, CHEAH Y L, MHAISALKAR S G, SRINIVASAN M. Synthesis and electrochemical properties of electrospun V_2O_5 nanofibers as supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(32): 6720–6725.

(编辑 李艳红)